

④ 日本国特許庁 (JP)
④ 公表特許公報 (A)

④ 特許出願公表
昭63-501155

④ Int.Cl.
C 10 M 133/56
C 07 D 207/408
207/412
C 10 L 1/22
C 10 M 133/18

録別記号

序内整理番号
2115-4H
7242-4C
7242-4C
E-6633-4H
*

審査請求 米請求
予審審査請求 朱請求
部門(区分) 3 (3)

④ 公表 昭和63年(1988)4月28日

(全 19 頁)

④ 発明の名称 製成物、コンセントレート、潤滑剤組成物、燃料組成物、および内燃機関の燃料消費量を低減する方法

④ 特 願 昭61-505714
④ ④ 出 願 昭61(1986)10月17日

④ 請求文提出日 昭62(1987)6月19日
④ 国際出願 PCT/US86/02207
④ 国際公開番号 WO87/02663
④ 国際公開日 昭62(1987)5月7日

優先権主張 ④ 1986年10月25日④米国(US)④791260

④ 発明者 ウォルシニ、リード エイチ 米国 44060 オハイオ州 メンター スプリングバリー ドライ グ 8785

④ 出願人 ザ ルーブリゾル コーポレイ 米国 44092 オハイオ州 ウィンクリフレークランド ブールヴァ シヨン 29400

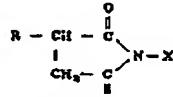
④ 代理人 弁理士 若林 忠

④ 指定国 A T(広域特許), A U, B E(広域特許), B R, C H(広域特許), D E(広域特許), D K, F I, F R(広域特許), G B(広域特許), I T(広域特許), J P, L U(広域特許), N L(広域特許), N O, S E(広域特許)

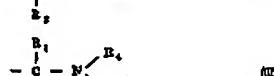
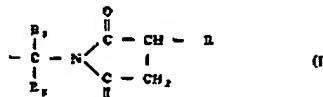
続頁に続く

請求の範囲

I 式



(式中、XはM.)



から選ばれたものであり、R₁は、約8～約35個の炭素原子を含む炭化水素・ベースの基である。さら R₂、R₃およびR₄は各々独立して、水素または8個以下の炭素原子を含むアルキル基であり；R₂は約2～10以下の炭素原子を含む炭化水素・ベースの基である。R₃およびR₄は各々独立して、水素または約2～4以下の炭素原子を含む炭化水素・ベースの基

であり；Rは金属カチオンである。)

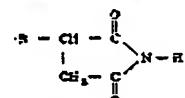
で示される1種以上の酸性スクレニドからなる組成物。

2. Rが、アセテレン不饱和を含まず、約10～約50個の炭素原子を含み、そのうちの3個以上の炭素原子が直鎖配置にある、脂肪族炭化水素基であり、R₁およびR₂の少くとも一万が水素である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. R₁が約1～4個以下の炭素原子を含む脂肪族炭化水素基である、特許請求の範囲第2項記載の組成物。

4. R₁およびR₂が各々独立して、約1～10個以下の炭素原子を含む脂肪族炭化水素基である、特許請求の範囲第3項記載の組成物。

5. XがMである酸性スクレニド誘導体が、式



(式中、Rは、アセテレン不饱和を含まず、約6～約15個の炭素原子を含む炭化水素・ベースの基である。)

で示される1種以上の酸性スクレニドを1種以上の反応性金属、反応性金属錯体またはこれらの組合せと反応させることによつて製造されたものであ

特許63-501155 (2)

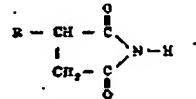
る、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

4. 反応性金属錯体が塩基的反応する金属錯体である；特許請求の範囲第5項記載の組成物。

5. 塩鏡コヘクス錯体が、リグニン、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムおよび豊富からなる群から選択された金属から構成された金属塩である、特許請求の範囲第5項記載の組成物。

6. Xが樹である置換スクシニミド錯体が、酸濃度の存在下に、

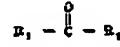
A) 式



(式中、Rは約8～約15個の炭素原子を含むする炭化水素-ベースの基である。)

で示される、1種以上の置換スクシニミドを

B) 式



(式中、R₁およびR₂は、各々独立して、水素または6個以下の炭素原子を含むアルキルラジカルである。)

ある。)

で示される、1種以上のカルボニル化合物；および

C) 式



(式中、R₃は約2～5個以下の炭素原子を含む炭化水素-ベースの基である。)

で示される、1種以上のアルコールを。

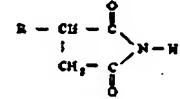
反応せることにより調製されたものである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

12. R₁およびR₂の少くとも一方が水素であり、R₂は、約1～4個以下の炭素原子を含むするアルキルラジカルである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

13. R₁およびR₂が水素であり、反応系からカルボニル化合物のモル比約1モルの水を除去し、さらに反応物のモル比は：B：Cを1：1～1.5：1にする、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

14. Xが樹である置換コヘクス錯体が、酸濃度の存在下に、

D) 式



(式中、Rは約6～約30個の炭素原子を含むする

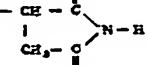
で示される、1種以上のカルボニル化合物と、反応させることにより調製されたものである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

15. R₁およびR₂の少くとも一方が水素である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

16. R₁およびR₂が水素であり、カルボニル化合物のモル比約1モルの2モル量約1モル以上のカルボニル化合物が存在するようとする、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

17. Xが樹である置換スクシニミド錯体が、酸濃度の存在下に、

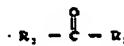
E) 式



(式中、Rは、約8～約15個の炭素原子を含む炭化水素-ベースの基である。)

で示される、1種以上の置換スクシニミド；

F) 式

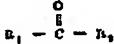


(式中、R₁およびR₂は各々独立して、水素または6個以下の炭素原子を含むアルキルラジカルである。)

炭化水素-ベースの基である。)

で示される、1種以上の置換スクシニミド；

G) 式



(式中、R₁およびR₂は、各々独立して水素または6個以下の炭素原子を含むアルキルラジカルである。)

で示される、1種以上のカルボニル化合物；および

H) 式



(式中、R₃およびR₄は、各々独立して、水素または6～5個以下の炭素原子を含む炭化水素-ベースの基である。)

で示される、1種以上のアミンを反応せることにより調製されたものである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

18. R₁およびR₂の少くとも一方が水素であり、R₂およびR₄が各々独立して約1～6個以下の炭素原子を含むするアルキルラジカルである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

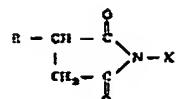
19. R₁およびR₂が水素であり、カルボニル化合物のモル比約1モルの水を反応系から除去し、反応物のモル比は：B：Cを1：1～1.5：1にする、特許請求

特許第63-501155(8)

22. 作用の開、エンジンを：前記上の特許請求の範囲
第1項記載の潤滑油組成物で潤滑することからなる内
燃機関における燃料消費量を低減させる方法。

特許第63-501155(8) 油の範囲第1項記載の組成物。

12. 式



(式中Xはリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウムおよび亜鉛からなる研から選択された金属カチオンであり、Rは、アセテレン系不飽和基のない、約1.0～約3.0個の炭素原子を含み、しかもその中の8個以上の炭素原子が置換部位にある、耐燃性化水素基である。)

示される、1種以上のスタチニード基等からなる組成物。

13. 新金属カチオンがカルシウムである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

14. 美質的に不活性で、常温で液体の有機希釈剤と約1.0～約3.0質量%の特許請求の範囲第1項記載の組成物からなる潤滑剤コンセントレート。

15. 当該分量の潤滑油と、潤滑油量の一割以上の特許請求の範囲第1項記載の組成物からなる潤滑油組成物。

16. 並成分量の潤滑油と、潤滑油量の一割以上の特許請求の範囲第1項記載の組成物からなる潤滑油組成物。

17. 並成分量の潤滑油と、潤滑油量の1割以上の特許請求の範囲第1項記載の組成物からなる潤滑油組成物。

明細書

組成物、コンセントレート、潤滑剤組成物、燃料組成物、および内燃機関の燃料消費量を低減する方法
発明の背景

本発明は、内燃用および燃料用潤滑剤として有用な潤滑油および内燃機関の操作を改良する方法に関するものであり、特に内燃機関において選択される燃料の量を低減することによる上記改良方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、内燃機関における燃料消費量を低減せらるるために使用される潤滑油組成物およびこのような目的を達成するためにこのような潤滑油組成物を使用する方法に関する。本発明は、またこれらの組成物を研究する方法にも関する。さらに本発明は、このような組成物からなるコンセントレートおよび燃料組成物に関する。

自動車エンジンのような内燃機関における燃料消費量を低減せらるための努力は、石油不足、石油製品の価格の上昇、石油のような天然資源の保全の必要性から、近年さかんである。天然資源の保全のためさらには内燃機関用油の経済性のためには燃料消費を最小限にすらことが望ましいことは明らかである。

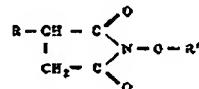
燃料保全問題を解決するために実質されている方法の多くは根拠的な方法で例えば、エンジンを低燃費燃料用に調節するとか、車により小型化した車に小型

化したエンジンを取付けるとかの方法が使われている。他の式みとしては、エンジンの全般的な構造を犠牲する潤滑剤を開発し、それによってニッケル等の元素を吸下させる方法がある。何種かの合成潤滑剤が開発され燃料消費量を低減せらるため、自動車エンジンに使用すべく配合されている。好みの多くは、潤滑油およびグリースの摩擦特性を低減するため、燃費性潤滑油およびグリース中に使用する潤滑剤の開発に向けられている。

以下の刊行物はこの技術分野の実例を示すものである。

米国特許第3,794,603号には、潤滑油用のさび防止、摩擦減低および摩擦燃焼用添加剤としての、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ジカルボン酸のジ-ヒドロキシヒドロカルビル-健強酸状イミド、何えばヒドロカルビル-健強エクサンおよびグルタル酸ヒドロキシイミドが記載されている。

米国特許第4,104,183号には、潤滑系熱度のヒドロカルビル油、内燃機関内に研磨付着物の形成を促進することに特徴のある金属含有潤滑油および式



(式中、Rは約1～5.0個の皮質因子を持つ耐切換皮化水素ラジカルであり、dは3～2.0個の皮質因子を持つ皮化水素ラジカルである。)

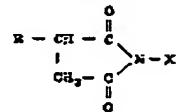
で示される炭化水素置換スチレンミドからなる高分子組成物と、内燃機関を駆動する方針が記載されている。

本因特許第4324627号にはN-ヒドロキシメチルC₁₁₋₁₃脂肪酸ヒドロカルビルスチルニミドの原液供試必定量を含有している熱料有活性モーター油が記載されている。この特許中には、これらの都加剤は液体炭化水素エンジン熱料中に使用することができることも記載されている。

ヨーロッパ特許出願第3 403 7号には高沸点油中に
甘草酸 C_{12-16} 脂肪酸ヒドロカルボビルエタニシミドまたは
エタシナミドを添加すると原液供給効果があること
が記載されている。

光明の要約

本機は、断続式



《式中XII、III

効な軟化剤でもある。本筋切は、以下に述べるような上記の置換スチロミド誘導体の製造法をも提供するものである。

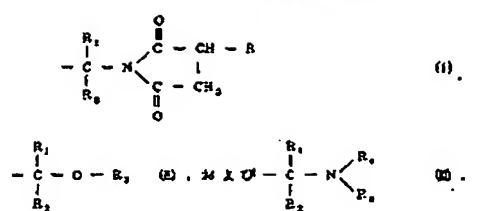
本号初の詳細な説明

本発明の置換スチルミド誘導体において、Rは通常8～9個の炭素原子を有している炭化水素-ペースの基である。

本発明において使用される「炭化水素-ペーメの巻」とは、分子の幾分に直接結合した一つの炭素原子を持ち、本発明の範疇において、主に炭化水素骨格を持つタジカルを意味する。このような巻には、下記のものが含まれる。

例民族化水産族：即ち、船帆族（例えば、アルオハまたはアルケニル）、船里族（例えば、シクロアルキルまたはシクロアルケニル）、芳香族、脂肪族、および船里族、脂肪芳香族、芳香族、脂肪族芳香族および船里族ラジカル等、さらには、環が分子の他の部分を経じて実施している環状ラジカル（即ち、上記の點のいずれかの2個の置換基が連結して環状ラジカルを形成している。）である。このような點は本発明の技術分野で公知である。

即ち本説明の認可においてラジカルの由たる炭化水素特徴を変化させない炭化水素置換剤を含有しているラジカルである。本説明の技術



からなる群から選択されたものであり、R₁ は CH_3 ~ C_3H_7 の
級の炭素原子を含有する炭化水素ベースの基である。
R₂ および R₃ は、各自独立して、水素または 8 倍以下
の炭素原子を持つアルキル基であり；R₄ は 2 ~ 5 倍以下
の炭素原子を持つ炭化水素ベースの基であり；R₅ お
よび R₆ は、各自独立して、水素または 8 ~ 5 倍以下の炭
素原子を持つ炭化水素ベースの基であり；M は金属
カチオンである。)

で示される。1種以上の置換エクシユミド基導体からなる組成物；およびそのような組成物の調滑油および常温で液体の状態中での使用に関するものである。本発明の組成物を含有する潤滑油は、内燃機関によつて消費される燃料量を低減させるのに有効である。本発明はまた内燃機関によつて消費される燃料の量を軽減する方法をも提供するものである。さらに、本発明の組成物を含有する潤滑油は、内燃機関内の付着物の右

分野の技術者であれば、このような医療者として適当なものは容易に予想できる。具体例としては、ヘロ、アルコキシ、ヒドロキシ、アルキルテオ、カルボアルコキシ、ニトロオキシカルボキシルがある。

國へテロ送し即ち、本発明の前記特許において、並に炭化水素性物質を持つものであるが、他是炭素原子からなる複数個または頂中に炭素原子以外の原子を含むしてゐるラジカルである。適當なテロ原引け、本発明の複数分野の技術者には自明であり、例えば、空気、液体および気体が含まれる。

通常、炭化水素-ベースの基中ににおいて、10個の炭素原子当たり、1個以下の置換基またはヘテロ原子、遠ましくは1個以下のそれらが存在するようとするのが好ましい。

本発明において、「アルキル炭化水素-ベースの油」「脂肪族炭化水素-ベースの油」「アリール炭化水素-ベースの油」等とは、アルキル、脂肪族およびアリール等特に開して、上記と同様の意味を持つ。

本男明の化合物中における炭化水素-ペースの苦は
野ましくはアセチレン系不飽和を付たないものである。

本発明の詳細な説明および実験結果の範囲化において、アルキル、アルケニル、アルキレン等のような化學基を示す用語は開延して使用される「低級」という用語は、全部で、岱以下(1を含む)の炭素原子を持つよ

うな基に対して使用されるものとする。例えば「母基アルキル」の場合には、「1個以下（1を含む）の炭素原子を含むする直鎖および分枝鎖アルキル全部が含まれる。」

代役的な基換基は、約8～約35個、好ましくは約10～約30個、さらに好ましくは約18～約28個の炭素原子を含むしている、脂肪族炭化水素-ベースの基である。ここで示された基は直鎖配置のものであつても枝分れ鎖配置のものであつてもよい。しかしながら、好ましくは8個以上の炭素原子が直鎖配置にあるものがよく、さらに好ましくは大部分が直鎖配置のものがよい。さらに、まで示される基は好ましくはアルキルまたはアルケニルがよい。

「実質的に直鎖の基」という用語はその基が約2個以上のメチル基を抱たない基であることを意味する。

R₁およびR₂は通常各々独立して水素、または1個以下の炭素原子を含む、好ましくは約1個以下の炭素原子と含むアルキル基である。一例には、R₁およびR₂の1個以上は水素であり、好ましくはR₁およびR₂の両方が水素である。

R₃は通常、約8～1個以下の炭素原子を持つ直鎖炭化水素-ベースの基である。R₄は一般的には4～約28個の、好ましくは8～約28個の炭素原子を含むする炭化水素-ベースの基である。R₅の基は、枝分れ鎖または

特許昭63-501155(5)

は直鎖配置のいずれであつてもよい。しかし、8個以上の炭素原子が直鎖配置のものが好ましく、さらに好ましくは実質的に直鎖配置のものがよい。さらに、R₆は、好ましくはアルキルまたはアルケニルである。

R₇およびR₈は通常各々独立して、水素または約25個以下の炭素原子を持つ炭化水素-ベースの基である。R₉およびR₁₀は、通常、同様とも炭化水素-ベースの基である。典型的にはR₉およびR₁₀は、各自独立して水素または約18個以下の炭素原子を持つ炭化水素-ベースの基である。R₁₁およびR₁₂は枝分れ鎖または直鎖配置のいずれであつてもよいが、好ましくは8個以上の炭素原子が直鎖配置にあるものがよく、さらに好ましくは、大部分が直鎖配置のものがよい。さらに、R₁₁およびR₁₂は好ましくはアルキルまたはアルケニルである。さらにR₁₃およびR₁₄は、各自が炭素原子と結合することによつて連結し、複素環を形成してもよい。

本発明におけるR₁₅は、金属カチオンである。金属は周期律表（クミカル アブストラクト サービス パージョン）の第1～11、13、15～またはよりばかり選択されるものであるが、例R₁₅、R₁₆、V₂₀、V₂₁、V₂₂、W₂₃および周期からの金属でも使用できる。好ましくはR₁₅は、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、パラクルムおよびアルカリからなる群から選択される。XがRである本発明の置換スクシニド錯体

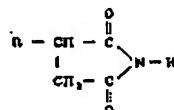
体は、金属錯体、金属塩またはこれらの混合物であり得る。生成した金属塩は、酸性塩、堿基性塩または中性塩のいずれであつてもよい。酸性塩は、金属の当量酸を中和するのに必要とされる化学量論量を抱えるスクシニドの当量のものである。中性塩は、金属およびスクシニドが化学量論的当量で存在するものである。堿基性塩および過堿基性塩（総合によつては超堿基性塩または過堿基性塩とも呼ばれる。）は金属が、堿基スクシニドから製造される塩の化学量論量の当量数と比較して化学量論量以上で存在するものである。

本発明の置換スクシニド金属塩等体には配位化合物も含まれる。そのような化合物は、置換スクシニドと金属カチオンの錯体である。配位化合物は、本発明の説明分野の技術者には周知であつて、例えばF.A. Cotton および G. Wilkinson による「Advanced Inorganic Chemistry- A Comprehensive Text」 224～100頁（1967年発行）に詳細が記載されており、配位化合物およびそれらの製造法についての説明記載を本発明において参考文献として引用するものとする。

置換スクシニド金属塩等体としては好ましくは、スクシニドの各当量当量的当量の金属となるものがよい。本発明の目的的ためには、スクシニドの1当量はスクシニドの1モルに相当する。また本発明の目的的ためには、金属の1当量は金属イオンのイオ

ン個によつて該当されたその金属のモル質量に相当する。ナトリウムは23の当量質量（23を1で除す。）を有し、カルシウムは24の当量質量（40を2で除す。）を有す。

XがRである、本発明の置換スクシニド錯体は、式



（式中、Rは上記の通りである。）

で示される1個以上のスクシニドを、1個以上の反応性金属、反応性金属等体またはそれらの混合物と反応させることにより製造できる。

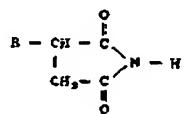
本発明の置換スクシニド錯体を製造するのに有用な置換スクシニドは、置換ロハク酸またはその錯体をアンモニアと反応させることによつてイミドにして製造する。この様の置換ロハク酸およびそれらの錯体（例えば無水物、酸ハライド、メタル）は、マレイン酸またはアーバル酸またはそれらの錯体、好ましくはマレイン酸無水物を、約8～約35個の炭素原子を含むするも1個以上のオレフィンと反応させることによつて慣用的に製造することができる。

本篇の目的に有用な、置換スクシノミドおよび置換コハク酸またはそれらの誘導体は、本篇の技術的範囲において周知のものである。これらのうちの一部は米特許昭43-35327号、同昭43-24679号、同昭43-34604号、同昭40-04163号、同昭38-660号、同昭37-9669号、同昭34-12111号、同昭33-82112号および同昭24-13216号中に記載されている。置換スクシノミドおよび置換コハク酸またはそれらの誘導体およびそれらの組成物の製造法についての情報に關しては、本篇においてこれらの参考文献として引用するものとする。

又が如である、本発明の複数スクレミド誘導体は、本発明の技術分野において周知の方法によつて製造できる。これらの化合物は好ましくは反応性金属、反応性金属混合物、または金属が周期表族(ケミカル・アブストラクツ・サービス・ページン)の第1A、1B、II、またはIII族から選択されたものであつて、前記A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、MおよびN族からの金属をも使用できる。金属または金属混合物のような反応性金属誘導体から製造される。エッポンは、ヘタlide、スルフィド、オキシド、カーボネート、ヒドロキシド、エトレート、カルブエート、オオカルブエート、カルブアイト、カルブエート等のような既知基のもの

(E, R, および B, は、上記の通りである。) で示されるものである。本島明の優秀スクリプト詩等は、独創性の運びの良さに、

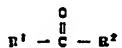
卷之六



(式中、 R は約8~約9.5個の炭素原子を持つ、脱化水素-ベースの式である。)

で示される：倍以上の因数スクシードを

(b) 五



（文中、 R^1 および R^2 は、各々独立して水素または 8 個以下の放電原子を含むしてゐるアルキルジカルである。）

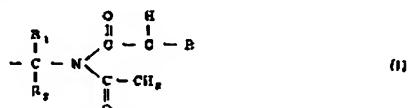
で示される。従以上カルボン酸の性質と反応性をもとにして説明することとする。

對碼63-501155 (6)

であつても、低級アルカノイフク、スルホネート、アルコレート等のような有機系のものであつてもよい。これらの金属と置換スルキニミドから脱離された塩は「反応性」「活性」および「活性性」塩およびそれらの製造法に関する知識であり、ここでさうと述べる必要はない。塩酸基活性塩は、M.W. Beatty Kによる「Inhalocant Additives (酸素起用剤添加剤)」の67~77頁に記載されており、本説明では置換活性塩の製造法に関する記載を参考文献として引用するものとする。リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛またはこれらの混合物からなる塩から脱離された金属から脱離された金属塩が好ましい。また、置換スルキニミドの、反応性金属または反応性金属塩体の当量に対する当量比は好ましくは約1:1である。

又が式である銀鉄スルシニモド野体は、1種以上の上記の金属または金属複合物と、1種以上の配位化合物との複合化合物であつてもよい。

X が、式



リウム、プロブロン酸ナトリウムおよびアミン類といったものがある。アミンとしては、ヒドロカルビルタジカルが、アルキル、アリール、アラルキル、アルカリル等であり、約1～10個の炭素原子を含有している、第1級、第2級および第3級ヒドロカルビルアミンがある。アミンとして適当なものにはアセチル、ベンジルアミン、ウベングルアミン、ドデシルアミン、ナフチルアミン、タロウアミン、N-エチルジプロピルアミン、N-アセチルベンジルアミン、N-N-ジニチルブチルアミン、ロートルイジンおよび2,2-キシリジンが含まれる。ピロリジン、N-メチルアロリジン、ピペラジン、ピリジンまたはキノリンのような複雑なアミントリ環である。

胸頭指標無としては、本報告より多くが該りし。

使用される樹脂性触媒の量は、通常反応混合物の約0.05~2.0重量%である。水酸化ナトリウムを使用する場合は、電気エクシードメドモル当り約0.005~0.01モルが好ましく、さらに好ましくは約0.001~0.1モルがよい。

本発明のカルバニル化合物は、式



(式中、 α_1 および α_2 は上記の通りである。)

此相当するアルデヒドおよびケトンである。

特許明63-501155 (7)

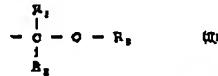
本発明の範囲に含まれるアルデヒドの具体例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオニカルデヒド、ローブタルアルデヒド、イソゾテルアルデヒド、ローベルアルデヒド、イソベルアルデヒド、ローメタルアルデヒド、ローカブロニアルデヒド、イソカブロニアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、メチル-ローブタルアルデヒド、エチルイソブタルアルデヒド、ユーヘクトアルデヒド、エタルイソブタルアルデヒド、3-3-ジメチルベンタノール、6-メチルヘキサノール、カブタルアルデヒド、2-エチルヘキサノール-1、カブリシアルデヒド、2-エチルアルデヒド等がある。2種以上のアルデヒドの混合物を用いてもよい。

アルデヒドとしては、ホルムアルデヒドまたはその衍生物等保護物が好ましい。このような保護性の物質は反応条件下にアルデヒドとして作用する物質（例えば、酸液、ポリマー、水和物等）であつて、パラカルムアルデヒド、ホルマリンおよびノテールが含まれる。本発明の範囲に含まれるケトンの具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、2-ベンタノン、2-メチル-3-ブタノン、3-ヘキサノン、4-メチル-2-ベンタノン、シクロブタルメチルケトン、1-メトキシ-2-ベンタノン、2-ヘブタノン、4-ヘブタノン、2-2-ジメチル-3-ベンタノン、2-

4-ジメチル-3-ベンタノン等がある。2種以上のケトン混合物も使用できる。また、1種以上のアルデヒドと2種以上のケトンの混合物も用いられる。カルボン酸化合物としてはアルデヒドが好ましく、さらに好ましくはホルムアルデヒドまたはその保護物等がある。

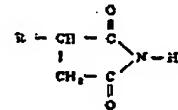
通常、スクシニミドの各エカルボン酸、約1モル以上のカルボニル化合物が使用され、好ましくはスクシニミドの各エカルボン酸1モルのカルボニル化合物が使用される。

次が、式



（式中、R₁、R₂およびR₃は上記の通りである。）で示される本発明の保護メクシニミド樹脂体は、熱媒量の塩酸の存在下に、

（4）式



（式中、Rは約8～約35個の炭素原子を持つ炭化水素

基-ペースの基である。）で示される1種以上の保護スクシニミド；

即式



（式中、R₁およびR₂は各々独立して、水素または1個以下の炭素原子を持つアルキルジカルである。）で示される1種以上のカルボニル化合物；および

即式



（式中、R₃は約2～8個の炭素原子を持つ炭化水素-ペースの基である。）

で示される1種以上のアルコールを反応させることにより製造することができる。

保護スクシニミド、熱媒塩酸およびカルボニル化合物は上記したとおりのものである。

アルコールは、式



（式中、R₄は上記の通りのものである。）

で示されるものである。

本発明の目的に有用なアルコールは、好ましくは1価のアルコールであり、例えば第1級および第2級脂肪族アルコールからなるものである。1価のアルコールとしては、好ましくは第1級脂肪族アルコール、第

約4～約38個の炭素原子、好ましくは約8～約23個の炭素原子を持つアルケノールおよびアルカノールのようないくつかの脂肪族炭化水素アルコールがよい。さらに好ましくはR₄が約1～約3個以下の炭素原子を含むする一価アルコールから構成されるものである。從つてそれらから下記が該構成される一価のアルコールの代表的な具体例としては、1-オクタノール、1-デカノール、1-ドデカノール、1-テトラデカノール、1-ヘキサデカノール、1-オクタデカノール、オレインアルコール、リノレイルアルコール、リノレンルアルコール、アーティル、メリシルアルコール、ラウリルアルコール、オリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコールおよびベヘニルアルコールがある。

無論、市販アルコール（混合物）も使用でき、これらの市販アルコールは、選定するものではないが本発明の基の基から抽出しない少量のアルコールからなるものであつてもよい。オキソ工程（例えば2-エチルヘキシル）、アルドール混合、または2-オレフィン（特にニテレン）の有機アルミニウム触媒によるオリゴマー化、酸化によって得られたタイプの高級化合物アルコールも使用できる。

本発明の組成物を製造するのに適した一価アルコールおよびアルコール混合物としては、Continental

Oil 社から販売されている市販の「Alfol」アルコールがある。Alfol 810 は、庄として、8~10 倍の炭素原子を持つ直鎖第 1 級アルコールからなるアルコール混合物である。Alfol 20+アルコールは、GLC(ガス・液クロマトグラフイー)で判別するよう、アルコール選択ではほとんどが C₁₂ のアルコールからなる C₁₂ ~ C₂₄ の第 1 級アルコールの混合物である。Alfol 3+アルコールは、アルコール濃度で庄 C₁₂ アルコールからなる C₁₂ ~ C₂₄ 第 1 級アルコールである。これらの Alfol アルコールは、必要に応じてエメラル化反応前に抽出されることのできるパラフィン系化合物をかなりの割合(40 脱度以下)で含有できる。

市販アルコール混合物の例としては、他にも Adol 60 があり、これは約 75 脱度の直鎖 C₁₂ 第 1 級アルコールと約 15 脱度の C₁₂ ~ C₁₄ アルコールからなるものである。Adol 60 は Ashland Chemical 社から市販されている。

天然界のトリグリセリドから導びかれ、C₁₂ ~ C₁₈ の鎖長範囲にある個別脂肪アルコールの各個化合物は、Procter & Gamble 社から市販されている。この群の化合物は庄として、14, 16 または 18 倍の炭素原子を持つ直鎖第 1 級アルコールを様々な割合で含有しているものである。例えば、CO-1814 は、約 50% の C₁₂ ア

これらの混合物がある。1 個以上のメチル基を持つ 18 ~ 14 倍の炭素原子の分枝鎖アルコールがさらに好ましい。

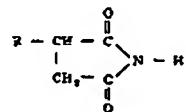
スクレミド(カルボニル化合物): アルコール (4) のモル比は、通常 1:1:1 であるが、反応を完結させるためには、過剰のカルバニル化合物を使用するのが好ましい。(4: (4): (4) のモル比は、好ましくは 1:1 ~ 1:2:1 であり、最も好ましくは 1:1 ~ 1:1:1 である。

式



(式中、R₁, R₂, R₄ および R₃ は上記の通りである。) で示される本発明の直鎖スクレミド鉱物体は、無脱離の塩基の存在下に、

式



(式中、R は約 6 ~ 約 30 倍の炭素原子を持つ、炭化水素・ベースの基である。)

特許昭 63-501155(8)

ルコール、6 ~ 10 倍の C₁₂ アルコール、2 ~ 10 倍の C₁₂ アルコールおよび 6 ~ 10 倍の C₁₂ アルコールを含有する直鎖第 1 級アルコール混合物である。

市販のアルコール混合物には、この他にも、Shell Chemical 社製の製品「Neodol」がある。例えば Neodol 93 は、C₁₂ および C₁₂ アルコールの混合物であり、Neodol 23 は C₁₂ および C₁₂ アルコールの混合物であり、Neodol 49 は、C₁₂ および C₁₂ アルコールの混合物である。

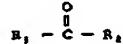
脂肪族ビンアルコールも有用であり、この種のものとしては、一般商標名 Vikingol 1:1 および Vikingol 1:6 で、Viking Chemical 社から市販されている。Vikingol 1:1 は、C₁₂ 直鎖ヨーオレフィン留分から導びかれたものであり、Vikingol 1:6 は、C₁₂ 留分から導びかれたものである。

本発明において使用するものに適した分枝鎖一級アルコールの具体例としては、大半分が実質的に式

CH₃CH₂CH(CH₃)CH(CH₃)CH(CH₃)CH₂CH₂OH に相当する市販のトリデシルアルコールであつて、サキソ工芸から製造され Exxon 社から市販されているもの、サキソ工芸から製造されたヘキサデシルアルコール、1,2-メチルベンタデシルアルコール、4-メチルデシルアルコール、8-ニオクタデシルアルコール、3,5-ジプロピルデシルアルコール、および

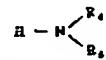
示される 1 種以上の直鎖スクレミド；

式



(式中、R₁ および R₂ は、各々直立して、炭素または約 2 ~ 5 倍以下の炭素原子を含有している直鎖水素・ベースの基である。) で示される 1 種以上のカルバニル化合物；および

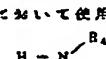
式



(式中、R₃ および R₄ は各々直立して、炭素または約 2 ~ 5 倍以下の炭素原子を含有している直鎖水素・ベースの基である。) で示される 1 種以上のアミンとを反応をさせることにより製造できる。

直鎖スクレミド、触媒選択およびカルボニル化合物は、上述の通りのものである。

本発明において使用するのに適したアミンは、式



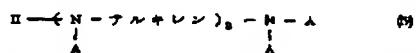
(式中、R₃ および R₄ は上記の通りである。) で示されるものである。

アミンはモノアミンであつても、ジアミンであつてもよい。

特表昭63-501155(9)

分子のトルイアルアミン、ジフェニルアミン、ジベンジルアミン等のような芳香族アミンも使用できる。これらのアミンについても上記の Kirk-Othmer 中に、特に 100 頁の始めの部分に記載されている。

本発明の組成物を製造するのに使用されるアミンは、ボリアミンであつてもよい。このようなアミンは、すべてが 1 つのタイプ（例えば族 1 脂）のまたは族 4 のタイプの、1 位以上のアミン基を含有しているものである。ボリアミンとしては、脂肪族ボリアミンおよび芳香族ボリアミンのどちらを使用してもよく、例えば、1,3-シクロヘキサシルジアミン、2,6-ジアミノトルエン、メチレンジアニリン、フェニレンジアミン等である。ボリアミンの代表的な基は、ほとんどの部分が式



〔式中、A は 1-~約 10 (好ましくは 2-~8) の直鎖である。好ましくは約 4-~約 10 個の炭素原子のアルキルまたは 6-~約 8 個の炭素原子を含む芳香族基である。アミンの具体例としては、ローテルアミン、イソローテルアミン、ジ(1-ブチル)アミン、2-エチルヘキシルアミン、ロコアミン、メタアリルアミン、タクリルアミンおよびテライルアミンがある。これらおよび他のアルキルアミンについての詳細は、「Kirk-Othmer Encyclopedia of Technology」第 3 版、第 2 卷 272-~364 頁 (1978 年) (John Wiley & Sons 刊集、ニューヨーク NY) 中の特に「低級脂肪族アミン」および「脂肪アミン」という段落の項の中に記載されている。アミンとしてはアロリン、ローテルアミン、ベンジルアミン。

子の低級アルキレン基である。市販されているよく使用されるものは各々の 1 が水銀であり、アルキレンがニテレンまたはプロピレン基であるアルキレンジアミンである。これらは周知のニテレンおよびプロピレンジアミンを含むものであり、具体例はエチレンジアミン、トリニチレンテトラアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、2-ヘプタメチレントリアミン等がある。これらの具体例等にシテレンジアミンは、その詳細が、Kirk-Othmer の「Encyclopedia of Chemical Technology」第 3 版、第 2 卷 580 頁 (John Wiley and Sons 刊集、ニューヨーク N.Y. 1978 年発行) 中の「ジアミン並び低級アミン、脂肪族」の段落の中に記載されており、これらを本発明において参考文献として引用するものとする。

本発明の組成物を製造するのに使用するアミンは、1 位以上のニーテル基を含有している以外は上記のアミンと同様なニーテルアミンである。このようなニーテルアミンは、式



〔式中、R は 2-10 個以下の炭素原子のアルキル基および 1-10 個以下の炭素原子を持つアルキレン基である。〕で示されるモノアミンであり得る。好ましいのは、ア

ルキレンが 3 位の炭素原子を含むもので、R が好いと約 1-8 個の炭素原子を含んでいるものである。この種の化合物は、市販されている。

芳香族アミノも、それが第 1 級または第 2 級アミン基を含有しているものであれば本発明の組成物の製造に有用である。複数基も不饱和を含有していてもよく、また、アルキル、アルケニル、アリール、アルカリルまたはアラキルと 1 つた化水素ラジカルで置換されているものであつてもよい。さらに環には、酸素、硫黄またはそれらに結合した炭素原子を含まない他の元素原子のようないのヘテロ原子を含んでいるものであつてもよい。このような環は通常 3-~10、好ましくは 5-~6 の員数を持つものである。このような環構造としては、アセチレン、アセチジン、アソリジン、ビリジン、ビロール、ビペリジン、イミダゾール、イソドール、ビペラジン、イソイソドール、ブリソ、セルホリジン、チアモルホリジン、N-アミノアルキルセロホリジン、N-アミノアルキルチアモルホリジン、アセビンおよび上記したもののテトラヒドロ-ジヒドロ-1-オキシビーヒドロ-四環化合物がある。好ましい酸素環アミンは、2-および 3-員環の脂肪のものであり、特に上記のビペリジン、ビペラジンおよびセルホリジンがよい。

スクシニミド(4):カルボカル化合物(4):アミン(3)の

特許昭63-501155(10)

モル比は、通常1:1:1であるが、反応を見守るためにカルボニル化合物を過剰に使用するのが好ましい。例:例:例:例:モル比は好ましくは1:1~1.5:1であり、さらに好ましくは1:1~1:1である。

カルボニル化合物の使用を含む、本発明の組成物の製造の際の反応工程は、通常組合が実質的に完了するのに充分な時間行われる。この反応は反応による水のすべてが生成した時点(カルボニル化合物の1モルに対して1モルの水)で完了したものとみなすことができる。

実施に際しては、羅田、分離等といった過剰の技術によって水生成の程度を知ることができる。好ましくは、反応水は、生成された時点で逐段的に除去する。本発明においては、良店は水の粗粒化反応(カルボニル化合物1モル毎に1モルの水)の約1/2が通常の方法で除去された時点で完了したものとみなす。反応時間は、約0.5~2.2時間であるが、約1.4時間から反応組合物のいずれかの成分の分離程度より少し下の程度まで、一般的には約1.8~2.6時間ではより2~2.4時間である。いずれの反応段階も好ましい反応温度より低い温度を持つならば反応は過度で好都合に行われる。

本発明の反応は、実質的に不活性の粗粒化反応/粗粒

粗粒の存在下に行なうことができる。この粗粒/粗粒媒体は、好ましくは反応の接触を保持することができ、反応温度の調節を容易にする。粗粒/粗粒媒体として選するものとしては、ベンゼン、トルエン、ナフサ、既往、ヘキサンといった脂肪族および芳香族炭化水素;ジクロロベンゼン、ヘブテルクロライドのような塩素化炭化水素;メタルコ-アミルエーテル、ローブテルニーチルのようなエーテルがある。

本発明の詳細な説明および既往の特許請求の範囲において使用される、粗粒/粗粒媒体に対して使用される「実質的に不活性の」という用語は、その粗粒/粗粒媒体が意図する用法の範囲内において、本発明の組成物、粗粒物、化合物の製造、貯蔵、ブレンドおよびまたは使用の際、実質上無影響を与えないよう、それが使用される状況下において化学的および物理的変化に対して充分に不活性であることを意味する。例えば、少量の粗粒/粗粒媒体は、上記したように本発明の製造および使用を妨げることのない、最小限の反応または劣化を受けるにすぎない。言い換えれば、そのような反応および劣化は、技術的には識別できるものの、本発明の通常の技術分野の実施者が、その目的とする本発明の技術および使用に照して仕事となるほどのものではない。このように本発明において使用される「実質的に不活性」とは、本発明の技術分野の技

術者にとって容易に理解でき、評価できることである。

本発明の詳細な説明および既往の特許請求の範囲において使用される、「粗粒/粗粒媒体」という用語は、反応物の各々が独立して溶解するか、完全分散性のものを意味する。本発明における「完全分散性」とは、一定の確率で反応物(例えば单一化合物または複数以上の化合物の混合物)をその範囲とするように、その化合物が作用することができる程度で分散させることができることを意味するものである。即ち、例えば、組成物が粗粒での反応により製造される場合、反応物をそのままに、反応が粗粒の組成物が反応することができるように充分な程度に分散させることができれば充分なのである。このように、「粗粒/粗粒媒体」という用語は、本発明の技術分野の技術者にとって容易に理解でき、慣用的に使用されるものである。

本発明の組成物は、脂肪族アルキルとして使用することができる。しかし、本発明の組成物は、しばしばその商品価値を低下させてしまう副生物の生成および/または過剰の粗粒/粗粒媒体を伴うものである。従つて、このような好ましくない副生物および/または好ましくない過剰の粗粒/粗粒媒体を、本発明の技術分野で公知の手段、例えば溶媒、粗粒(例えばストリッピング)等によつて、本発明の組成物から分離して、

より良ましい製品を得ることができる。また例えばその粗粒/粗粒媒体が、本発明の潤滑剤組成物中に使用するのに適した潤滑剤ベースであれば、生産者はこの粗粒/粗粒媒体中に既した上にして、以下に述べるようにして潤滑剤組成物を製造するのに使用できる。

本発明を以下の実施例によつてさらに詳しく説明する。これらの実施例は、言うまでもなく、本発明を専ら制限するものではなく、本発明による実施例の実現は本発明の技術分野の技術者にとって、自明のことである。

実施例中ににおいて、別記しない限り、すべての部は質量部にあづくものであり、すべてのパーセントは質量部から導びかれるものである。

実施例1

24.85部(25.53モル)のマレイン酸無水物を入れた24.4円フタスロの中、57.76部(25.53モル)の市販のC₁₁₋₁₂ジ-オレフィン混合(C₁₁が1モル、C₁₂が2.0モル、C₁₃が2.8モル、C₁₄が2.7モル、C₁₅が1.4モルをしてC₁₆が1モルの混和組成物を持つもの)を活性アルミナを充填した12インチカラムを通して導入した。混合物を314℃まで加熱してから、空気スペーサーしながら(6.2厘米立方/フィート/時間)この温度に2時間保つた。次に温度まで冷却した。さらに、この混合物を209~212℃まで加熱してか

特許昭63-501155(11)

ら、この温度で 1 時間保つた後、室温まで冷却した。瓶内にベンジン 1500 部加えてから、混合物を 1 時間攪拌した。混合物を粗繊土で滤過した。混合物を 100℃で 6.7 部 (NH₃) の真空下にストリッピングし、室温まで冷却した。混合物を粗繊土で粗繊土を使用して滤過した。滤液が目的生成物である。

実施例 2

実施例 1 で得られた C₁₀₋₁₁ 脂肪オヘク酸無水物の 252.6 部 (4 セル) を反応槽中に入れ、これで 100℃まで加熱した。ガス状アンモニアの 2.2 部 (1.45 セル) を 2 時間かけて瓶下にゆつくりとバブルさせると、反応混合物の温度は 280℃まで上昇した。アンモニア添加の間、反応により既に水は逐次的に除去した。反応混合物を 100℃で 1.5 部 (NH₃) の真空下にストリッピングした。残分はフェノールフタレインに対する酸価が 0.0 で、4.8% の残余を含む C₁₀₋₁₁ 脂肪オヘク酸無水物である。

実施例 3

196.6 部 (4 セル) の、実施例 1 の C₁₀₋₁₁ 脂肪オヘク酸無水物、24.0 部 (4 セル) の脂肪酸および 200 部のキシレンの混合物を、攪拌するまで加熱し、反応槽を水浴槽室によって冷却した。揮発性物質を 160℃で 2.2 部 (NH₃) の瓶下に除去した。反応混合物を粗繊物質を通して滤過し、フェノールフタレインに対

する酸価が 0.25 の目的とする C₁₀₋₁₁ 脂肪オヘク酸無水物を得た。

実施例 4

実施例 1、196.6 部 (2.02 セル) のマジン酸無水物と、50.0 部 (1.36 セル) のエチル社から市販されている C₁₀₋₁₁ オレフイン (これは、C₁₀ が 1.0%、C₁₁ が 4.5%、C₁₂ が 8.5%、C₁₃ が 1.5% からなるものであつて、油に混入時に酸価の 1.1 ～ 1.2 に上昇および 1.3 ～ 1.4 の範囲のオーリンからなる。) を入れた。この反応混合物を 200℃まで加熱し、200 ～ 220℃で 10 時間保つた。末反応の出荷物質を 200℃で 6.7 部 (NH₃) の真空下で逐次的に除去すると、酸価が 0.0 の目的とする C₁₀₋₁₁ 脂肪オヘク酸無水物が得られた。

実施例 5

5 + 2.4 部 (1.2 セル) の、実施例 4 の C₁₀₋₁₁ 脂肪オヘク酸無水物を反応槽に入れ、120℃まで加熱した。ガス状アンモニアの 2.67 部 (1.87 セル) を、瓶下に 0.75 時間かけてゆつくりとバブルさせるとこの間に反応混合物の温度は 240℃まで上昇した。アンモニア添加の間、反応槽を逐次的に除去し、反応混合物を 100℃までストリッピングした。残分は、フェノールフタレインに対する酸価が 0.0 であり、残余含有率が 0.1% である。C₁₀₋₁₁ 脂肪オヘク酸無水物を得た。

であつた。

実施例 6

94.6 部 (6 セル) の Shell 社製の C₁ ～ C₁₁ 第 1 版アルコールである Model 01 (重量分率が、はと C₆ が 2.0%、C₁₀ が 4.0%、C₁₁ が 4.0% のアルコール)、199.9 部 (6 セル) の、実施例 2 の C₁₀₋₁₁ 脂肪オヘク酸無水物、18.0 部 (6 セル) のパラホルムアルデヒドと 4.8 部 (0.8 セル) の 5.5% の水酸化ナトリウム水溶液の混合物を、環室によって水を除去するために 1 立方フィート / 時間で混合物に電気炉を通過させながら、150 ～ 160℃で 8 時間加熱した。粗繊物の 6.2 部 (0.6 セル) を、水酸化ナトリウム粗繊を中和するために瓶下移動し、反応混合物を 160℃でストリッピングした。反応混合物を、揮発性物質を通して粗繊すると、2.9% の粗繊含有率で、フェノールフタレインに対する酸価が 0.0 の目的生成物が得られた。

実施例 7

22.5 部 (5 セル) の、実施例 5 の C₁₀₋₁₁ 脂肪オヘク酸無水物、15.0 部 (5 セル) のパラホルムアルデヒドおよび 7.0 部 (5 セル) の、実施例 6 に記載した Model 01 の混合物に 4.0 部 (0.5 セル) の、5.5% の水酸化ナトリウム水溶液を加えて反応混合物をつくつた。反応混合物を、160℃まで加熱し、この間、反

水を除去するために反応混合物に電気炉を通過した。反応混合物を、揮発性物質を通して滤過するととにより、2.0% の粗繊含有率で、フェノールフタレインに対する酸価が 0.0 の目的生成物を得た。

実施例 8

195.5 部 (3 セル) の、実施例 C₁₀₋₁₁ 脂肪オヘク酸無水物、2.4 部 (0.3 セル) の、5.0% の水酸化ナトリウム水溶液、9.0 部 (3.0 セル) のパラホルムアルデヒドおよび 2.0 部のキシレンからなる混合物を 140℃まで加熱し、この間、揮発性物質を逐次的に除去するため、この混合物に 1 立方フィート / 時間の電気炉を通過した。反応混合物からキシレンをストリッピングにより除去した。内容物を滤材を通して滤過し、目的生成物を得た。

実施例 9

実施例 8 の生成物の 4.8 部 (1 セル) に、1.2 部 (1 セル) のジニチルアミンを瓶下移動することによって反応混合物を製造した。この反応混合物を 160℃でストリッピングしてから、揮発性物質を通過し、2.3% の粗繊含有率で、フェノールフタレインに対する酸価が 0.0 の目的生成物を得た。

実施例 10

4.82 部 (1 セル) の実施例 8 の生成物と 3.90 部 (1 セル) の Armeen 2C (式 (C₁H₂)₂NH) を持つ Armeen

特典昭63-501155(12)

社から取扱されているジココアミンの混合物を、100℃に加熱した。結果を、この混合物に1立方フィート/時間で通した。反応混合物を導過助剤物質を通して導過し、3.22%の空気含有率で、フニノールフタリインに対する収率が23%の目的生成物を得た。

実施例1-1

462部(3モル)の実施例3の生成物と、493部(1モル)のArmoco 3822(Armoco社製の二水酸化メトロリウムで $(C_{10}H_{17})_2OH$ の式を持つもの)との混合物を、150℃まで加熱した。結果を、この混合物に1立方フィート/時間で通した。反応混合物を導過助剤物質を通して導過し、2.91%の空気含有率で、フニノールフタリインに対する収率が16%の目的生成物を得た。

実施例1-2

90℃に加熱した1229部(0.1モル)のジアミル酸と、70部のキシレンとの混合物に、84部(0.08モル)の50%水酸化ナトリウム水溶液と130部(△3モル)の実施例3の生成物を加熱し、反応器をつくり、反応混合物を導過するまで加熱し、1時間保つてから、190℃でストリッピングした。反応混合物を導過助剤物質を通して導過し、2.53%の空気含有率で、フニノールフタリインに対する収率が13%の目的生成物を得た。

90%水酸化ナトリウム水溶液および33部(1.1モル)のパラホルムアルデヒドの混合物を導氣室配管下に160℃まで加熱し、水を共沸蒸留によって除去した。残留揮発性物質を真空蒸留によって除去した。反応混合物を導過助剤物質を通して導過し、2.83%の空気含有率で、フニノールフタリインに対する収率が22%の目的生成物を得た。

実施例1-3

336部(2モル)の、実施例3の $C_{10}H_{17}OH$ 混合スキシエン、860部のキシレンおよび112部(3モル)の粉末化水酸化カリウムの混合物を導過するまで加熱し、共沸蒸留によって水を除去した。次に反応混合物を150℃で、100mmHgの真空下にストリッピングした。収率は、2.23%の空気含有率と2.1%のカリウム含有率を得た。プロモフニノールブルーに対する収率が7%の生成物を含有する目的の物であつた。

実施例1-4

222部(0.6モル)の、実施例3の $C_{10}H_{17}OH$ 混合スキシエン、109部のセシレン、20部の水酸化ナトリウム(0.0モル)および0.4部の粉状油の混合物を、導過するまで加熱し、水を共沸蒸留により除去した。キシレンをストリッピングし、反応混合物を導過助剤物質を通して導過し、3.73%のナトリウム含有

実施例1-5

443部(1モル)の、実施例3の $C_{10}H_{17}OH$ 混合スキシエン、117部のキシレン、80部(1モル)のパラホルムアルデヒドおよび5部(0.1モル)の50%水酸化ナトリウム水溶液の混合物を導過するまで加熱し、1時間保つて、ジエタノールアミンの106部(1モル)を2時間かけて添加した。次に反応混合物を導過するまで加熱し、水を共沸蒸留で除去した。反応混合物を導過助剤物質を通して導過すると、2.0%のキシレンを含有し、4.62%の空気含有率で、フニノールフタリインに対する収率が21%の目的生成物を得た。

実施例1-6

1329部(3モル)の、実施例3の $C_{10}H_{17}OH$ 混合スキシエン、522部(2モル)のセシルカリ、90部(1モル)のホルムアルデヒドおよび24部(0.3モル)の40%水酸化ナトリウム水溶液からなる混合物を、水を除去しながら110~140℃で5時間加熱してから、90℃まで冷やし、次に導過助剤物質を通して導過し、6.82%の空気含有率の目的生成物を得た。

実施例1-7

202部(2モル)の、実施例3の $C_{10}H_{17}OH$ 混合スキシエン、106部のキシレン、8部(0.1モル)の

水で、プロモフニノールブルーに対する収率が7%の目的生成物が得られた。

実施例1-8

反応器に、304部(4モル)の2-メトキシエタノールを入れ、120℃まで加熱した。マグネシウム金属を各回の投入分を、次の投入分を入れる前に反応させるという方法で4回に分けて投入した。全体として24部(1モル)のマグネシウムをこのようにして加えた。846部(2モル)の、実施例3の $C_{10}H_{17}OH$ 混合スキシエンの混合物を、140℃で400部のキシレンで希釈した。140℃の温度で50時間保つてから、導過助剤を15mmHgまで真空蒸留して除去した。反応混合物を導過助剤物質を通して導過し、目的生成物を得た。

実施例1-9

反応器に、463部(4.78当量)のマレイン酸無水物と1000部(5.55当量)のガリブロビンシテトラマーを入れた。この反応混合物を162℃まで加熱し、この温度で9時間保つて、未反応の出発物質を190℃で1.0mmHg下に真空蒸留することによって除去した。反応混合物を導過して、フニノールフタリインに対する収率が42%の、目的とするガリブロビンシテトラマー混合無水ローハク酸を得た。

実施例2-0

特表昭63-501155 (13)

230部(6セル)の、既述例19のポリプロピレンテトラマー置換ローハク酸無水物を反応器に入れ、120℃まで加熱した。136部(6セル)のガス状アンモニアを20時間かけて液槽下にゆっくりとペブルさせると、この間に反応混合物の密度は1.59℃まで上昇した。反応水はアンモニア最初の開始時に除去した。反応混合物を、導通助剤物質を通して導通し、210部の酸無水物中の、フェノールフタレインに対する酸値が44の、ポリプロピレンテトラマー置換スクシルミドを得た。

実施例21

462部(1.5セル)の実施例20のポリプロピレンテトラマー置換スクシルミド、94部(1.5セル)の水酸化カリウムおよび250部のトルエンの混合物を2時間置換加熱し、水を共沸溶剤によって除去した。反応混合物を導通助剤物質を通して導通し、210部の酸無水物中の、フェノールフタレインに対する酸値が12.6の目的生成物を得た。

実施例22

135部(6セル)の、実施例5のC₁₈₋₂₄スクシ

ルミドと166部(6セル)の水酸化カリウムペレットの混合物を反応するまで加熱し、水は液槽により除去した。100部のトルエンを加えて、40部のトルエンを含有する目的生成物を得た。

実施例23

262部(0.3セル)の実施例22の生成物、300部のトルエンおよび30部(0.15セル)の酢酸銅1水和物の混合物を導通するまで加熱し、この間、酸素を0.6立方フィート/時間で反応器に通し、水を共沸溶剤によって除去した。反応混合物を導通助剤物質を通して導通し、262部の希硫酸をこの溶液に加え、傾板を120℃、15minでストリップングし、210部の酸無水物中の、1.96の酸値有する、プロセフニノールアルーに対する酸値が3.9で、フェノールフタレインに対する酸値が12.6の目的生成物を得た。

実施例24

620部(1.5セル)の、実施例5のC₁₈₋₂₄置換スクシルミド、500部のキシレンおよび73部の希硫酸からなる混合物を、80℃まで加熱し、50部の水および50部(0.25セル)の水酸化カルシウムを加えた。反応混合物を180℃で15min液槽下にストリップングした。反応混合物を、導通助剤物質を通して導通し、1.96のカルシウム含有率および1.51の酸無水物中の目的生成物を得た。

上述したように、本発明の組成物は、開発用の助剤としても有用であり、これらは主に酸無水物および/または付着物軟化剤として作用する。本発明の組成物は、天然油および合成潤滑油がおよびこれらの混合油を含む、潤滑油底の他の油をベースとする、種々の潤滑剤に使用することができる。このような潤滑剤は、自動車およびトラクタエンジン、2-サイクルエンジン、航空用ピストンエンジン、船舶用および鉄道用ジーゼルエンジン等を含むスパーク-点火および圧縮-点火内燃機器用のクランクケース潤滑剤がある。これらの組成物は、ガスエンジン、固定力エンジンおよびタービン等にも使用できる。自動トランシミッション液、トランスアクスル潤滑剤、ギア潤滑剤、金属工作用潤滑剤、作動油および他の潤滑油およびグリース組成物についても、その中に本発明の組成物を含有すると有利である。

又船舶には、船艤油、船舶油(例えばヒマシ油、ラード油)液体石油および水素化精製、精炼-処理または脱-處理したパラフィン、ナフテン、および混合パラフィン-ナフテンタイプの軽油潤滑滑油がある。石油またはシニールから導びかれた潤滑油底の油もベースとして使用できる。

金属潤滑油には、ポリマー化およびイシマー-ポリマー化オレフインのような液体水素油およびヘニ-置換

化水素油(例えば、ポリブタレン、ポリプロピレン、プロピレン-イソブチレンコポリマー、塩素化ポリブチレン、ポリ(1-ヘキサン)、ポリ(1-オクサン)、ポリ(1-デセン)；アルキルベンゼン、(例えば)デシルベンゼン、テトラデシルベンゼン、ジ(2-ニチルヘキシル)ベンゼン)；ポリフエニル(例えばビフエニル、マークエニル、アルキル化ボリフエノール)；およびアルキル化ジフェニルエーテル、アルキル化クニニルスルファイドおよびこれらの誘導体、類似物、同族体が含まれる。

公知の他の合成潤滑油としては、アルキレンオキシドポリマーおよびインターコポリマー、さらには末端ヒドロキシル基を、エスチル化およびニーテル化することによって変性されたそれらの誘導体がある。これらの具体例としては、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの重合によって製造されたポリオキシアルキレンポリマー、これらのポリオキシアルキレンポリマーのアルキルおよびアリールエーテル(例えば、平均分子量1000のメチル-ポリイソブリレン)；コールエーテル、分子量500～1000のポリ-エチレンジコールのジフェニルエーテル、分子量1000～1500のポリブリレンジコールのジエチルエーテル；およびこれらのモノ-およびポリカルボキシルエーテル、例えば、酢酸ニスチル、混合C₁₈₋₂₄脂肪酸エ

特表昭63-501165 (14)

ステルおよびテトラニチレンクリロールのC₁₁オキソジニステルがある。

合成潤滑油として適当なものとしては位にも、ジカルボン酸（例えばファーマ酸、コハク酸、アルキルコハク酸、アルキルカルボハク酸、マレイン酸、アセチレン酸、スペニン酸、セバシン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノレン酸、ラウロイン酸、アルキルマロン酸、アルキルマロン酸）の位のアルコール（例えば、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレンクリロール、ジエチレンクリロールモノエーテル、ブロビレンクリローブ）とのエステルからなるものである。このようなニステルの具体例としては、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジ（2-エチルヘキシル）、フマル酸ジ-ヨ-ヘキシル、セバシン酸ジオクチル、アセチレン酸ジイソオクチル、アセチレン酸ラインジル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジテル、セバシン酸ジニコニシル、リノレン酸二量体の2-エチルヘキシルニステルおよびセバシン酸の2-セルとテトラエチレンクリロールの2-セルと2-ニカルヘキサン酸の2-セルの反応によって生成された烃体エステル等がある。

合成油として有用なエステルは、C₆～C₁₂モノカルボン酸および、オオベンチルクリロール、トリメトロ

ールブロベン、ベンタニリスリートル、クベンタエリスリートルおよびトリベンタエリスリートル等のようないわゆるオールおよびガリオールカルボニルから製造されたものも含まれる。

合成潤滑油として有用なものには、位にもボリアルキル、ボリブリール、ボリアルコキシ、またはボリアリーロキシシコキサン油およびシリケート油のようなシリローンベースの油がある。これらには例えば、テトラエチルシリケート、テトライソブロゼルシリケート、グリセ-（2-エチルヘキシル）シリケート、テトラ-（4-メチル-2-エチルヘキシル）シリケート、ナトラン-（0-第3-ブチルフェニル）シリケート、ヘキサ-（4-メチル-3-ペントキシ）シリロキサン、ボリ（メチル）シリコキサン油およびボリ（メチルフェニル）シリロキサンがある。他の合成潤滑油としてはシン-含有酸の液状エスカル（例えば、トリクレジルカスフニート、トリオクタルカスフニート、デシチネスホン酸のジエチルエスカル）およびボリマー状テトラヒドロフランがある。

溶媒油、溶剤油および精製溶油も、本発明の潤滑油中に使用することができます。未精製油は、何ら溶剤処理なしの状態または合成原料から直接得られる油である。例えば、レントル操作から直接得られたレニール油、高留から直接得られた石油またはエステル工場から得

られ、さらに処理することなしに使用されるニステル油が未精製油である。精製油は、1種以上の特性を改良するためにさらに1段階以上の精製工程で処理されている以外、処理技術と同様である。蒸留、精製油、留または直若油、濃縮油およびバーコレーションといつたような多くの精製技術が本発明の技術分野において公知である。再精製油は、既に使用済みの精製油に再精製を得るために行うのと同様な精製技術を行うことによって得られるものである。このような再精製油は再生油としても知られており多くの場合供給された精製油および合成潤滑油を除去するための技術によってさらに追加処理される。

本発明の潤滑油は、通常、半透膜油および/または付着油化性特徴を示すのに充分な量の本発明の組成物を含有しているものである。使用される量は、通常、潤滑油組成物の全質量の、約0.5～約10重量%、好ましくは約0.1～約1.0重量%である。この量は溶媒/着色用油を除いたものである。極端に可燃な操作下において使用される溶剂組成物、例えば船舶用ジーゼルエンジン用潤滑油組成物等は、本発明の組成物を、潤滑油組成物の全質量の30質量%程度までまたはそれ以上の量で存在させる場合もある。

本発明の詳細な説明および特許請求の範囲において使用される「組成分量」という用語は、組成物が付着油の「組成分量」を含有する場合、その量が組成物の50重量%以上であることを意味する。

本発明の詳細な説明および特許請求の範囲において使用される「生成分量」という用語は、組成物が付着油の「組成分量」を含有する場合、その量が組成物の50重量%以上であることを意味する。

本発明は他の添加剤の本発明の組成物との組み合せの使用にも関するものである。このような添加剤には例えば灰分・生成または無灰タイプの洗浄剤および分散剤、腐食および酸化防止剤、起動点降下剤、極圧潤滑剤、耐摩耗剤、着色安定剤および溶剂防止剤がある。

灰分・生成潤滑剤としては、スルキン酸/カルボン酸/またはオレフィンポリマー（例えば分子量1000のメタリインブテン）と、三塩化リン、七塩化リン、五塩化リン、三塩化リンとオキ、白リンとヘロダシ化リン、またはホスコロティ酸クロライドといつたようなリン化合物で処理することによって製造されるもののような、1位以上の直鎖炭素-リン結合によって特徴付けられる有機亜リノ酸のアルカリまたはアルカリ土類金属の油溶性中性および油溶性酸がある。このような油として最も汎用されているものは、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムおよびバリウムの油である。

「洗浄性剤」という用語は、金属が、有機酸油より

特許昭63-501155 (15)

も化学量論量的これら量で存在する場合の反応性を示すために使用する。塩基性塩を促進するための慣用法は酸の鉱物酸を、金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、炭化物といつたままで和訳の化学量論量過剰と、約50%以上の過度で加熱してから、得られたものを促進する方法である。金属の大過剰の導入を防けるために中和工程に「促進剤」を使用することも公知である。この促進剤として有用な化合物の例としては、フェノール、ナフタール、アルキルフェノール、オキシフェノール、脱水アルキルフェノール、およびカルムアルデヒドとフェノール系化合物の総合生成物のようなフェノール系物質；メタノール、エタノール、メタニルアルコール、セロソルブ、カルビタール、エチレンクリール、ステアリルアルコール、およびシクロヘキシルアルコールのようなアルコール；アクリル、フェニレンジアミン、フェノテアミン、フェニル- α -ナフチルアミンおよびドデシルアミンのようなアミンがある。塩基性塩を促進するための特に有効な方法は、酸を、過剰量の塩基性アルカリ金属化合物および2種以上のアルコール促進剤と混合し、この混合物を40～80%といつた昇温下でカルボキシル化することからなる。

無灰洗浄剤および分散剤はその成分によってはそれが燃焼時に酸化水素または空気酸化リソウといったよう

な活性酸性物質を生成する場合もあるが、通常会員を含まないので、燃焼時に金属含有成分を感じないものを目立。

種々のタイプのものが公知であり、本発明の調査用結果の中にはどれでも使用できる。以下分散剤について説明する。

① 約3～4倍以上、好ましくは約5～6倍以上の炭素原子を含むするカルボン酸（またはこれらの誘導体）の、アミンのような窒素含む化合物、アルコールおよびアルコールのよりな有機ヒドロキシ化合物および/または阻塞性無機酸化物との反応生成物。これらの「カルボキシル系分散剤」の具体例は米国特許出 4304529号および下記のものを含有する米国特許中に記載されている。

3102603	3,951,652	8,844,101
4184474	3,261,082	3,548,678
5215707	3,298,141	3,512,680
3,229,666	3,415,750	3,542,637
2,271,310	4,439,764	3,674,101
2,272,746	3,444,120	3,874,742
3,281,957	3,448,048	3,624,904
3,308,908	3,448,049	3,632,510
3,311,580	3,451,433	3,632,511
3,314,177	3,456,907	3,697,428

3410227 3,588,629 8,084,569

② カルボキシル系、アミン系またはマニシツヒ分散剤を尿素、チオ尿素、二酸化炭素、アルデヒド、クトン、カルボン酸、炭化水素-電気炉ヘタ段無水物、ニトリル、ユガキシド、ホウ素化合物、リン化合物等のような試験で検査することによって得られた生成物。この種のものの具体例は以下の米国特許中に記載されている。

3035003	6,082,936	3,284,107
3,216,936	3,256,025	3,294,185
3,273,550	3,286,234	3,284,128
3,282,955	3,312,619	3,306,369
3,307,013	3,374,111	3,462,102
3,448,008	3,456,631	3,486,892
3,492,520	3,502,627	3,512,003
3,532,943	3,538,033	3,572,010
3,579,450	3,591,596	3,604,272
3,638,242	3,649,229	3,649,659
3,658,636	3,692,574	3,702,757
3,708,530	3,704,308	3,708,422
③ デシルメタクリレート、ビニルデシルエーテルおよび高分子量オレフィンのような油可塑性モノマー上、例えばアミノアルキルアクリレートまたはアクリルアミドのような活性置換基およびボリ-(オキシエ		

特許昭63-501155 (16)

テレン）異換フタリレートを含有しているモノマーとのインマーのペリマー。これらは「ペリマー分散剤」と呼ばれるもので、それらの具体的は以下の本発明に記載されている。

8322666 8449250 8512565
8464730 8482849 8732300

上記の特許は、その中に記載されている無灰分散剤に関する、本発明において参考文献として引用するものとする。

既述無灰剤および混合剤および酸化・防歯剤としては、酸化ワックスのような塗膜形成助成剤水素；ベンジル、ジスルファイト、ビス（クロロベンジル）ジスルファイト、ジアツルウツラスルファイト、オレイン酸の酸化メチルエステル、酸化アルキルニノール、酸化ジベンゼンおよび酸化ナルベンのような有機スルファイトおよびガラスルファイト；リン酸化酸化水素、例えば、酸化リンのテレビンまたはオレイン酸メチルとの反応生成物、ジアツルエスファイク、ジヘプタツルエスファイク、ジシクロヘキシルエスファイク、ベンツルフェニルエスファイク、ジベンツルフェニルエスファイク、トリデシルエスファイク、ジステアリルエスファイク、ジノナルカフナルエスファイク、オレイルイーベンツルフェニルエスファイク、ボリプロピレン（分子量500）-異換エニカルエスファイク、ジソ

アツル異換フュタルホスファイトのような三元化水素ホスファイト；オオカルバミン酸亜鉛鋼またはジオクナカルシオカルバミン酸亜鉛、ヘプタツルエニカルジチオカルバミン酸ペリウム；ホスホジオジオカルバミン酸塩、例えばジシクロヘキシルホスホジオジオカルバミン酸塩、ジオクナルホスホジオジオカルバミン酸塩、ジ（ヘプタツルエニカル）ホスホジオジオカルバミン、ジノカルボスホロジオジオカルボミクムおよび豆乳化リンの、イソブロピルアルコールとローハセシルアルコールの等モル混合物との反応により得られたホスホジオジオカルバミン酸塩がある。

本発明の組成物は、腐食抑制剤を加えることができる。しかしながら、好ましくはこれらは実質的に不活性の、通常液状の有機希釈剤、例えば氷酒、ナフカ、ベンゼン、トルエンまたはキレンで希釈して、組成剤コンセントレートとすることもできる。このようなコンセントレートは通常10～90重量%の本発明の組成物を含有しており、さらに上記のまたは公知の他の添加剤の1部以上を含有してもよい。

本発明の組成物は、例えば、ASTM D-435-73によって規定されているようなモーター油ソリブ油およびASTM D-390によって規定されたようなジーゼル燃料または燃料油のような、常温で液状の油油であつて、一般的には酸化水素系助成剤を主成分で含有

するものである。トーセロコン、アルファアルファ、シニールおよび石炭のような植物または動物資源から導びかれた固体燃料と同様に、アルコール、エーテル、有機酸化化合物等（例えば、メタノール、エタノール、グリセリン、メチルエチルエーテル、エトロメタノン）のような液体酸化水素系助成剤からなる常温で液状の油油も、本発明の範疇に含まれるものである。1種以上の酸化水素系助成剤と1種以上の非燃焼酸化水素系燃料の混合物からなる常温で液状の油油であつてもよい。このような混合物の例としては、ガソリンとエタノールの組み合せ、ジーゼル燃料とエーテルの組み合せ等がある。特に好ましいのは、ガソリンであつて、即ち10多頭組成で約50%のASTM沸点から、90多頭組成で約20%のASTM沸点までの酸化水素混合物がよい。

一般にこれらの液体酸化物は、燃焼活性および/または燃焼物活性性を燃料に与えるのに充分な量の本発明の組成物を含有しており、この量は通常約0.01～約10（最新組成物の重量基準による）であり、好ましくは0.01～2.0である。

本発明の燃料用組成物は、本発明の組成物に加えて本発明の分野で周知の他の添加剤を含有していてもよい。このような添加剤とはテトラアルキル鉱化合物のようなアシテノンタ剤、ハローフルナン（例えば、エ

テレンジクロライドおよびエテレンジブロマイド）のような鉱物油剤、ヒアリールホスフェートのような付着防止剤または活性剤、酸料、セタン改良剤、エチルジカルボン酸メチルニノールのような粘度改良助成剤、アルキル酸化カバタ酸および無灰物のようなさび防止剤、防歯用、ガム防止剤、金属不活性化剤、媒乳化剤、上記シリカゲー潤滑剤、凍結防止剤等がある。

本発明のある好ましい燃料組成物においては、上記組成物はガソリン中に無灰分散剤と結合される。このような無灰分散剤は好ましくはモノーまたはポリオールとアシル部分中に10個以上の換算原子を含有している高分子量モノーまたはポリカルボン酸アクリル化剤とのエステルである。このようなエステルは、本発明の技術分野では周知である。これらについてのフランス特許第1396649号、英國特許第931659号および同第1396633号および米特許第4264198号、同第4331776号、同第4346354号、同第4628179号、同第4578450号、同第4542680号、同第4361022号、同第4634248号、同第4493428号、同第208522号および英國特許第1306922号を参照するとよい。本発明ではこれらの特許の特に

過去のエヌカルおよびそれらの斜面法に関する記載を引用するものとする。本発明の組成物の上記無機分散剤に対する量比は約0.1～約1.0、好ましくは1部の無機分散剤に対して約1～約10部の組成物である。本発明の他の具体例においては、本発明の組成物は、置換フェノール、アルdehyド、ポリアミンおよび置換ビリジンから製造されたマンノフビ結合由来物と組み合せる。このような組合生成物は、米国特許第2,642,655号、同第2,558,743号、同第2,539,693号、同第2,704,508号および同第2,724,827号中に記載されている。

本説明の組成物はこれと医薬学的に加えて本発明の他の組成物にしてもよく、または、これを実質的に不活性の、官能基の有無構造／活性剤、例えば鉱物オキシレンまたは上記したような常葉で吸収の活性剤である。該活性剤はロンセントレートをつくり、これを上記した本発明の組成物をつくるのに充分な量で活性剤に添加してもよい。このようなロンセントレートは通常10～90%の本説明の組成物を含有しており、さらに上記したような活性の弱化剤を含有してもよく特に上記した割合で上記の無灰分活性剤を含有することもできる。ロンセントレートの残りの部分は、薬葉／活性剤剤である。

本発明の樹脂剤樹脂および改変用ランセントレー

特許昭63-501155(17)

卷一
真贊記

特許昭63-501155(16)

表1-2

成 分	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
石油スルホン酸塩基性カルシウム塩	.52	.83	.62	.53	.52	.52	.522	.26	.25	.26	.26	.25	.25
石油スルホン酸塩基性ナトリウム塩	.42	.42	.43	.42	.43	.43	.41	.39	.39	.39	.39	.39	.39
石油スルホン酸塩基性マグネシウム塩								.29	.29	.29	.29	.28	.28
硬化グリース・アルギー付加剤								.29	.29	.29	.29	.29	.29
アルキル化アリールアミン								.43	.09	.09	.09	.09	.09
ナラブミド/リノールアミド混合物								.104	.104	.104	.10	.104	.10
シリコーン乳化剤	.005	.005	.005	.005	.005	.005	.005	.006	.006	.006	.006	.006	.006
実用例1の生成物	1000												
実用例2の生成物	1000												
実用例3の生成物													
実用例4の生成物													
実用例5の生成物													
実用例6の生成物													
実用例7の生成物													
実用例8の生成物													
実用例9の生成物													
実用例10の生成物													
実用例11の生成物													
実用例12の生成物													
実用例13の生成物													
実用例14の生成物													
実用例15の生成物													
実用例16の生成物													
実用例17の生成物													
実用例18の生成物													
実用例19の生成物													
実用例20の生成物													
実用例21の生成物													
実用例22の生成物													
実用例23の生成物													
実用例24の生成物													
実用例25の生成物													
実用例26の生成物													
実用例27の生成物													
実用例28の生成物													
実用例29の生成物													
実用例30の生成物													
実用例31の生成物													
実用例32の生成物													
実用例33の生成物													
実用例34の生成物													
実用例35の生成物													
実用例36の生成物													
実用例37の生成物													
実用例38の生成物													
実用例39の生成物													
実用例40の生成物													
実用例41の生成物													
実用例42の生成物													
実用例43の生成物													
実用例44の生成物													
実用例45の生成物													
実用例46の生成物													
実用例47の生成物													
実用例48の生成物													
実用例49の生成物													
実用例50の生成物													
実用例51の生成物													
実用例52の生成物													
実用例53の生成物													
実用例54の生成物													
実用例55の生成物													
実用例56の生成物													
実用例57の生成物													
実用例58の生成物													
実用例59の生成物													
実用例60の生成物													
実用例61の生成物													
実用例62の生成物													
実用例63の生成物													
実用例64の生成物													
実用例65の生成物													
実用例66の生成物													
実用例67の生成物													
実用例68の生成物													
実用例69の生成物													
実用例70の生成物													
実用例71の生成物													
実用例72の生成物													
実用例73の生成物													
実用例74の生成物													
実用例75の生成物													
実用例76の生成物													
実用例77の生成物													
実用例78の生成物													
実用例79の生成物													
実用例80の生成物													
実用例81の生成物													
実用例82の生成物													
実用例83の生成物													
実用例84の生成物													
実用例85の生成物													
実用例86の生成物													
実用例87の生成物													
実用例88の生成物													
実用例89の生成物													
実用例90の生成物													
実用例91の生成物													
実用例92の生成物													
実用例93の生成物													
実用例94の生成物													
実用例95の生成物													
実用例96の生成物													
実用例97の生成物													
実用例98の生成物													
実用例99の生成物													
実用例100の生成物													
実用例101の生成物													
実用例102の生成物													
実用例103の生成物													
実用例104の生成物													
実用例105の生成物													
実用例106の生成物													
実用例107の生成物													
実用例108の生成物													
実用例109の生成物													
実用例110の生成物													
実用例111の生成物													
実用例112の生成物													
実用例113の生成物													
実用例114の生成物													
実用例115の生成物													
実用例116の生成物													
実用例117の生成物													
実用例118の生成物													
実用例119の生成物													
実用例120の生成物													
実用例121の生成物													
実用例122の生成物													
実用例123の生成物													
実用例124の生成物													
実用例125の生成物													
実用例126の生成物													
実用例127の生成物													
実用例128の生成物													
実用例129の生成物													
実用例130の生成物													
実用例131の生成物													
実用例132の生成物													
実用例133の生成物													
実用例134の生成物													
実用例135の生成物													
実用例136の生成物													
実用例137の生成物													
実用例138の生成物													
実用例139の生成物													
実用例140の生成物													
実用例141の生成物													
実用例142の生成物													
実用例143の生成物													
実用例144の生成物													
実用例145の生成物													
実用例146の生成物													
実用例147の生成物				</									

特許63-501155 (18)

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON
INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/US 92/02207 (SA 15004)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned International search report. The numbers are as contained in the European Patent Office EPO file on 05/01/91.

The European Patent Office is in no way liable for these patent families which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0076159	16/03/83	JP-A- 56076097 CA-A- 11681690 US-A- 4581038	12/03/83 11/06/85 08/06/86
EP-A- 0026037	10/11/80	JP-A- 15023958 CA-A- 1139740	11/03/81 18/01/83
GB-A- 4325487	23/06/83
GB-A- 1534667	24/09/80
GB-A- 1094280	...	JP-A- C 15023958 US-A- 324533 TA-A- 1421601 US-A- 3162602	02/01/70
GB-A- 1088062

For more details about this annex, see the Official Journal of the European Patent Office, no. 10/93

第1頁の続き

◎Int.C1.1	登別記号	戸内整理番号
C 10 M 159/1B 159/20	2115-4H	
✓ C 10 N 10:02 10:04 39:05 40:00	8217-4H	
		B-8217-4H